

[Help](#)[Logout](#)[Main Menu](#)[Search Form](#)[Posting Counts](#)[Show S Numbers](#)[Edit S Numbers](#)

---

**Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.**

---

**1. Document ID: JP 62136230 A**

Entry 1 of 2

File: JPAB

Jun 19, 1987

PUB-NO: JP362136230A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62136230 A

TITLE: TREATMENT OF DRY ETCHING EXHAUST GAS

PUBN-DATE: June 19, 1987

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KASHIWADA, KUNIO

HASUMOTO, TOSHIHARU

MASUMOTO, HIROSHI

WATANABE, OSAMU

NONAKA, MIKIO

INT-CL (IPC): B01D 53/34

## ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently perform the treatment of dry etching exhaust gas, by washing the dry etching exhaust gas using F-type gas with an aqueous solution mixture prepared by adding one or more of  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  to an aqueous sulfite solution.

CONSTITUTION: Dry etching exhaust gas containing F-type gas such as  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $\text{SF}_4$  and acidic gas such as  $\text{O}_3$ ,  $\text{F}_2$  or  $\text{NO}_x$  is washed with an aqueous solution of sulfite such as  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  to which one or more of  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  were added. By this method, the F-type gas is removed by the reaction with  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  or  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  and  $\text{NO}_x$ ,  $\text{F}_2$  and  $\text{O}_3$ , etc., are removed by the reaction with sulfite such as  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ .

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&amp;Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	------	-------

**2. Document ID: JP 62136230 A , JP 89049532 B**

Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 19, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-209659

DERWENT-WEEK: 198730

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Treatment of dry etching waste gas - by washing with aq. sulphite soln. contg. ammonia or ammonium (bi)carbonate

PRIORITY-DATA:

1985JP-0277363

December 10, 1985

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 62136230 A</u>	June 19, 1987	N/A	003	N/A
JP 89049532 B	October 25, 1989	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B01D 53/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP62136230A

BASIC-ABSTRACT:

The waste gas is washed with the soln. prepd. by adding one or more selected from ammonia ammonium carbonate and ammonium bicarbonate to aq. sulphite soln. Pref. the usual washing soln. contains 0.1-2 mol/l (SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0.1-2 mol/l (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, and 0.1-1 mol/l NH<sub>4</sub>OH, and its pH is 7 to 9. In an example, dry etching waste gas: NO<sub>2</sub> = 1450 ppm; O<sub>3</sub> = 1300 ppm; SiF<sub>4</sub> = 6500 ppm; Diluted with N<sub>2</sub>, Flow rate = 2.5 l/min; Washing soln.: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> = 1 mol/l; (NH<sub>4</sub>)CO<sub>3</sub> = 0.5 mol/l; pH = 8, Flow rate = 5 l/min (counter flow); Packed absorber: Height = 600 cm; Diameter = 150 cm; Off gas: NO<sub>2</sub> = 2 ppm; O<sub>3</sub> = 5 ppm or less; SiF<sub>4</sub> = 1 ppm or less.

ADVANTAGE - The acidic (HF, SiF<sub>4</sub>, COF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>) or oxidising agents O<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) can be eliminated in one stage washing at ease and low cost.

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	------	-------

Term	Documents
JP-62136230-\$	0
JP-62136230-A.DWPI,EPAB,JPAB,USPT.	2
JP-62136230-\$.DID.	2

Display 20 Documents

including document number

2

Display Format:

REV

Change Format

Main Menu	Search Form	Posting Counts	Show S Numbers	Edit S Numbers
-----------	-------------	----------------	----------------	----------------

Help

Logout

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-136230

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)6月19日

B 01 D 53/34

1 3 4

D-6816-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ドライエッチング排ガスの処理方法

⑯ 特 願 昭60-277363

⑰ 出 願 昭60(1985)12月10日

⑱ 発 明 者	柏 田 邦 夫	横浜市瀬谷区南瀬谷2-9-9
⑱ 発 明 者	蓮 本 寿 治	川崎市川崎区桜本1-2-20 昭和電工桜本寮
⑱ 発 明 者	増 本 浩	川崎市川崎区桜本1-2-20 昭和電工桜本寮
⑱ 発 明 者	渡 辺 修	座間市相模が丘6丁目25番22号
⑱ 発 明 者	野 中 幹 男	座間市相模が丘6丁目25番22号
⑲ 出 願 人	昭和電工株式会社	東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑲ 出 願 人	株式会社徳田製作所	座間市相模が丘6丁目25番22号
⑳ 代 理 人	弁理士 志賀 正武	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ドライエッチング排ガスの処理方法

## 2. 特許請求の範囲

フッ素系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸塩水溶液にアンモニア水、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムのうちの1種または2種以上を加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッチング排ガスの処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は主としてフッ素系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法に関する。

## 〔従来の技術〕

近年集積回路の微細化の要求は高まるばかりでそのエッチング工程はドライエッチング化の方向にあり、半導体素子材料であるP-Si、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>のエッチングも、HF、NH<sub>4</sub>F等の水溶液

によるウェットエッチングから、フッ素系ガスを用いるドライエッチングが採用されるようになってきた。

ドライエッチングに用いられるフッ素系ガスとしては、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CCl<sub>3</sub>F、CBrF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>等があげられ、これらガスは単独或いは二種以上の混合ガスとして用いられ、さらにO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>等のガスを添加した混合ガスとして用いられる。ドライエッチングに使用されたこれらのガスは、装置内でプラズマ化されるため化学反応によつて変化し、殆んどの場合種々な毒性ガスおよび安全上問題となるガスを含んで排出される。

これらガスとしては、F<sub>2</sub>、COF<sub>2</sub>、HF、SiF<sub>4</sub>、SF<sub>4</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>などがあり、このうち安全上も問題となるガスとしては、プラスチック材料およびパラフィン系オイルと反応するNO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>等である。特にNO<sub>x</sub>はパラフィン系オイルと反応して硝酸エステル等爆発性化合物を生成する。

しかし、従来上記排ガスの処理は、水洗浄による除去が行なわれているのみで、排ガス成分に適した効果的な処理法は全く検討されていないのが実情である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

除去を必要とする排ガス成分は、大別すると  $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SF}_4$  等の酸性ガスと、 $\text{O}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等の酸化性ガスとに分類され、その処理法としては、吸着法、気相触媒反応法、湿式法等がある。しかし、排ガス成分を考慮した場合、吸着法は危険物質が脱離されるため安全上採用し難く、気相触媒反応法は費用がかかり経済性の面で難点がある。

そのため、本発明者等は湿式法について鋭意研究を重ねた結果、アルカリ洗浄または水洗浄によつては酸性ガスのみが除去され、酸化性ガスの効果的な除去が行なわれないが、亜硫酸塩が酸化性ガスの除去に極めて有効なことを知見した。

本発明は上記の知見に基づいて開発されたもので、湿式法によつて酸性ガスおよび酸化性ガスを

共に除去するドライエッチング排ガスの処理方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記の目的を達成するためになされたもので、その要旨は、フッ素系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸塩水溶液にアンモニア水、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムのうちの1種または2種以上を加えた混合水溶液で洗浄するドライエッチング排ガスの処理方法にある。

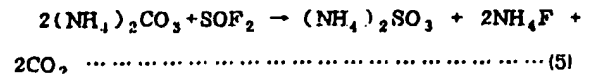
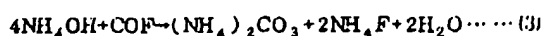
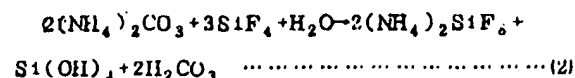
〔発明の具体的構成および作用〕

以下本発明を詳細に説明する。

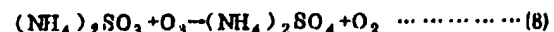
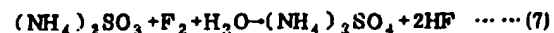
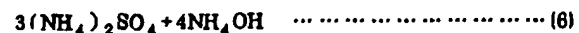
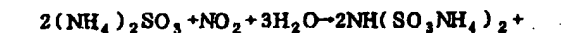
本発明の方法においては、洗浄液としてアルカリ水溶液と亜硫酸水溶液とを混合して用いるが、半導体工場のアルカリ金属、アルカリ土類金属が忌避されるため、アルカリ液としてアンモニア水または炭酸アンモニウムが使用される。また、亜硫酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属以外の亜硫酸塩が用いられるが、特に亜硫酸アンモニウムが好ましい。

$\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  を含んだ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  水溶液は、 $\text{pH}$  5 以上、好ましくは7〜9に調整される。濃度は排ガス成分によつて異なり、条件により  $\text{SO}_3^{--}$  濃度：0.1〜2 mol/L、 $\text{CO}_3^{--}$ ：0.1〜2 mol/L、 $\text{NH}_4\text{OH}$ ：0.1〜1 mol/L の範囲に調整される。この範囲は厳密なものではないが、うすすぎると、吸収保有量が少な過ぎ、濃過ぎると、吸収生成物の濃度が高くなり好ましくない。また、洗浄温度は、低いと吸収反応速度が遅く好ましくないが、室温以上であれば問題はない。

上記排ガス成分のうち酸性ガス、例えば  $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{SOF}$  等は混合洗浄液中のアルカリと(1)〜(5)に示す反応式に従つて反応除去される。



また、酸化性ガス、例えば  $\text{NO}_x$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_3$  等は亜硫酸アンモニウムと(6)〜(8)に示す式に従つて反応除去される。



したがつて、アンモニア水、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムの1種又は2種以上を含む亜硫酸塩水溶液によつて洗浄することにより、ドライエッチング排ガス中に含まれる酸性或いは酸化性の毒性または安全上問題となるガス成分が、一段の洗浄によつて除去することが出来る。

次に実施例を示して本発明の方法を説明する。

〔実施例1〕

$\text{CF}_4$ ：290 ml/min、 $\text{O}_2$ ：240 ml/min、 $\text{N}_2$ ：40 ml/min を供給しているドライエッチング装置より排出されるガス組成を分析したとこ

ろ、 $\text{NO}_2$  : 1450 ppm、 $\text{O}_3$  : 1300 ppm  
 $\text{SiF}_4$  : 6500 ppm であつた。ガスは、 $\text{N}_2$   
 によつて希釈されておりガス量は、2.5 L/min  
 である。

このガスを、直径：150 mm、高さ：600 mm  
 の充填塔に導入し、塔頂より  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  : 1 mol/L  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  : 0.5 mol/L、pH : 8 の水溶液を 5 L/  
 min の速度で供給して、向流によつて上記排ガ  
 スを洗浄したところ、出口ガス中の  $\text{NO}_2$  : 2 ppm、  
 $\text{O}_3$  : 5 ppm 以下、 $\text{SiF}_4$  : 1 ppm 以下であつ  
 た。

〔実施例 2〕

$\text{CF}_4$  : 150 ml/min、 $\text{O}_2$  : 15 ml/L を供  
 給しているドライエッチング装置より排出される  
 ガス組成を分析したところ、 $\text{Fe}$  : 450 ppm、  
 $\text{O}_3$  : 500 ppm、 $\text{SiF}_4$  : 3400 ppm であつ  
 た。ガス量は  $\text{N}_2$  によつて希釈されており 2 L/  
 min である。このガスを、径：150 mm、高さ  
 500 mm の充填塔に導き塔頂より  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  :  
 1.5 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  : 0.5 mol/L、

pH : 7 の水溶液を 5 L/min の速度で供給し、  
 向流で洗浄したところ、出口ガス中の  $\text{F}_2$  : 2 ppm  
 以下、 $\text{O}_3$  : 5 ppm 以下、 $\text{SiF}_4$  : 1 ppm 以  
 下であつた。

〔効果〕

以上述べたように本発明の方法は、フッ素系ガ  
 スを用いるドライエッチング排ガス中の毒性或い  
 は安全上問題となる酸性および酸化性ガスを、一  
 段の洗浄によつて除去することが出来るので、半  
 導体製造における環境汚染を、容易、かつ安価に  
 防止し得る優れた方法である。

出願人 昭和電工株式会社

株式会社 徳田製作所

代理人 弁護士 志賀正武